

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月10日

出願番号
Application Number: 特願2003-004896
[ST. 10/C]: [JP2003-004896]

出願人
Applicant(s): 日東電工株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

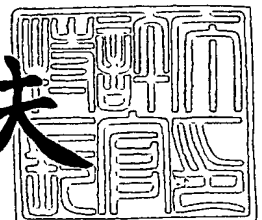
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 R7321

【提出日】 平成15年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 坂本 亨枝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 西小路 祐一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 村上 奈穂

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 林 政毅

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107308

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイミドフィルムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミドのイミド化率が98～100%の範囲であり、かつ、下記式(1)の光学特性条件を満たすポリイミドフィルム。ただし、式中、 n_x 、 n_y および n_z は、それぞれ前記ポリイミドフィルムにおけるX軸、Y軸およびZ軸方向の屈折率を示し、前記X軸とは、前記ポリイミドフィルムの面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Y軸は、前記面内において前記X軸に対して垂直な軸方向であり、Z軸は、前記X軸およびY軸に垂直な厚み方向を示す。

$$n_x > n_y > n_z \quad (1)$$

【請求項2】 前記ポリイミドが、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物と2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルとを反応させて得られるポリアミック酸をさらにイミド化して得られるポリイミドである請求項1記載のポリイミドフィルム。

【請求項3】 前記ポリイミドの重量平均分子量が50000～180000の範囲である請求項1または2記載のポリイミドフィルム。

【請求項4】 引張速度5m/min、試験片幅10mm、およびチャック間距離50mmの測定条件における破断強度が100N/mm²以上である請求項1から3のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

【請求項5】 請求項1から4のいずれかに記載のポリイミドフィルムからなるポリイミド層を含む光学フィルム。

【請求項6】 その片面または両面に請求項1から4のいずれかに記載のポリイミドフィルムまたは請求項5記載の光学フィルムが積層された光学素子。

【請求項7】 請求項1から4のいずれかに記載のポリイミドフィルム、請求項5記載の光学フィルム、および請求項6記載の光学素子のうち少なくとも一つ

を含む画像表示装置。

【請求項 8】 下記工程 (A) および (B) を含む請求項 1 記載のポリイミドフィルムの製造方法。

(A) イミド化率 98～100% のポリイミドの溶液をプラスチック基材上に塗布し、さらに前記溶液を乾燥させてポリイミド被膜を形成する工程。

(B) 前記ポリイミド被膜を、前記式 (1) を満たすように前記プラスチック基材ごと延伸する工程。

【請求項 9】 前記ポリイミドが、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物と 2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニルとを反応させて得られるポリアミック酸をさらにイミド化して得られるポリイミドである請求項 8 記載の製造方法。

【請求項 10】 大気圧 1 atm、大気温度 25℃ の測定条件における前記ポリイミド溶液の溶媒の溶解度パラメータが 17～22 の範囲である請求項 8 または 9 記載の製造方法。ただし、前記溶解度パラメータは、下記式 (2) で表される値 δ であり、式 (2) において、 ΔH および V は、それぞれ前記溶媒のモル蒸発熱およびモル体積である。

$$\delta = (\Delta H / V)^{1/2} \quad (2)$$

【請求項 11】 前記工程 (A) においてポリイミド溶液を乾燥させるときの温度が 200℃ 以下である請求項 8 から 10 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】 前記ポリイミド溶液の溶媒が、エステル、ケトンおよびエーテルからなる群から選択される少なくとも一種類の溶媒を含む請求項 8 から 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】 前記エステルが、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチルおよびカプロラクトンからなる群から選択される少なくとも一種類を含み、前記ケトンが、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘ

キサノンからなる群から選択される少なくとも一種類を含み、前記エーテルが、メチルエーテル（ジメチルエーテル）、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジクロロエチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、およびトリプロピレングリコールからなる群から選択される少なくとも一種類を含む、請求項12記載の製造方法。

【請求項14】 前記プラスチック基材が、ポリエステル、セルロースエステル、ポリオレフィン、置換ポリオレフィン、ポリカーボネートおよびポリスルホンからなる群から選択される少なくとも一つを含む請求項8から13のいずれかに記載の製造方法。

【請求項15】 前記ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、テレフタル酸1, 4-シクロヘキサンジメチレン、ポリブチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートからなる群から選択される少なくとも一つを含み、前記セルロースエステルが、トリアセチルセルロース、プロピオン酸セルロースおよび酪酸セルロースからなる群から選択される少なくとも一つを含み、前記ポリオレフィンが、ポリノルボルネン、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリスチレンからなる群から選択される少なくとも一つを含み、前記置換ポリオレフィンが、イソブテン・N-メチルマレイミド共重合体およびアクリロニトリル・スチレン共重合体のうち少なくとも一方を含み、前記ポリカーボネートが、ビスフェノールAのポリ炭酸エステル、ビスフェノールC（2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-ジクロロエチレン）のポリ炭酸エステル、アルキリデンビスフェノールのポリ炭酸エステル、およびシクロアルキリデンビスフェノールのポリ炭酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つを含み、前記ポリスルホンが、ポリエーテルスルホン、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリフェニルスルホンおよびビスフェノールAポリスルホンからなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項14記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリイミドフィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドは、熱安定性がきわめて高い等の優れた物性を有しているため、フィルム、各種成形材料、接着剤等の多様な用途に使用されている物質である（例えば、特許文献1～4等参照）。特に、フッ素系ポリイミドは、フィルム等に加工作した際の光透過性に優れており、光学材料用に適している（例えば、特許文献1～3等参照）。より高性能な光学フィルムを得るため、ポリイミドフィルムの光学的異方性の制御や、光学特性および耐久性等の向上についての研究が盛んに行なわれており、優れた特性を有するポリイミドフィルムが必要とされている。特に、二軸性の光学的異方性を有するポリイミドフィルムは有用な光学材料となり得るが、十分な耐久性を有するものはいまだ開示されていない。

【0003】

【特許文献1】

特許第2688698号公報

【0004】

【特許文献2】

米国特許第5344916号明細書

【0005】

【特許文献3】

特開2000-190385号公報

【0006】

【特許文献4】

特開2002-60620号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、二軸性の光学的異方性を有し、かつ耐久性に優

れるポリイミドフィルムを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミドのイミド化率が98～100%の範囲であり、かつ、下記式(1)の光学特性条件を満たすポリイミドフィルムである。ただし、式中、 n_x 、 n_y および n_z は、それぞれ前記ポリイミドフィルムにおけるX軸、Y軸およびZ軸方向の屈折率を示し、前記X軸とは、前記ポリイミドフィルムの面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Y軸は、前記面内において前記X軸に対して垂直な軸方向であり、Z軸は、前記X軸およびY軸に垂直な厚み方向を示す。なお、式(1)において、 n_x 、 n_y および n_z はすべて同一波長で測定することは言うまでもない。

$$n_x > n_y > n_z \quad (1)$$

【0009】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施形態について説明する。

【0010】

(ポリイミドおよびその製造方法)

まず、本発明のポリイミドフィルムに用いるポリイミドおよびその製造方法について説明する。

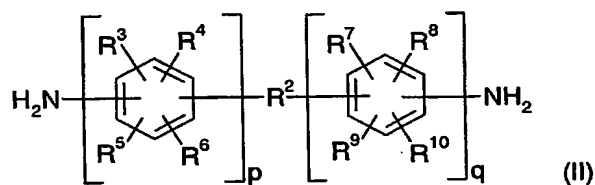
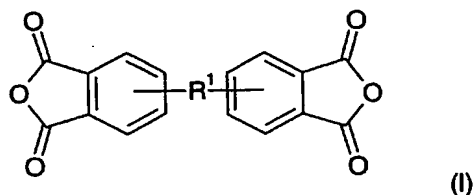
【0011】

本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミドのイミド化率が98～100%の範囲であることにより、長期保存時の安定性、耐湿性、耐熱性等に優れる。前記ポリイミドは、分子中にフッ素原子を含むポリイミド、すなわち、いわゆるフッ素系ポリイミドが好ましい。フッ素系ポリイミドはポリイミドの中でも特に光透過性が優れており、さらに、各種有機溶媒に対する溶解度が比較的高いためフィルムに加工しやすいからである。

【0012】

前記ポリイミドは、下記一般式 (I) で表されるカルボン酸二無水物と下記一般式 (II) で表されるジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸をさらにイミド化して得られるポリイミドであることが、光透過性および溶解度がさらに優れるためより好ましい。

【化1】



【0013】

ただし、式中、

R¹は、任意にフッ素置換されたメチレン基もしくはイソプロピリデン基（すなわち、C(CH₃)₂基）であるか、または存在せず、

R²は、任意にフッ素置換されたメチレン基もしくはイソプロピリデン基（すなわち、C(CH₃)₂基）であるか、または存在せず、

R³～R¹⁰は、それぞれ水素または任意にフッ素置換されたメチル基であり、同一でも異なっても良く、

R¹～R¹⁰のうち少なくとも一つはフッ素を含む基であり、

p および q はそれぞれ 0 から 3 までのいずれかの整数であり、p = 0 のときは q は 1 から 3 までのいずれかの整数である。

【0014】

前記式 (I) および (II) は以下の条件を満たすことがさらに好ましい。すな

わち、

R¹は、ヘキサフルオロイソプロピリデン基（すなわち、C(CF₃)₂基）であるか、または存在せず、

R²は、ヘキサフルオロイソプロピリデン基（すなわち、C(CF₃)₂基）であるか、または存在せず、

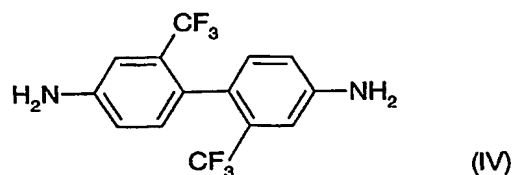
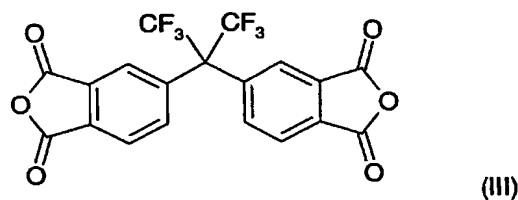
R³～R¹⁰は、それぞれ水素またはトリフルオロメチル基であり、同一でも異なっても良く、

R¹～R¹⁰のうち少なくとも一つはフッ素を含む基であることがさらに好ましい。

【0015】

前記ポリイミドにおいて、前記一般式（I）で表されるカルボン酸二無水物が、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）-ヘキサフルオロプロパン二無水物（下記式（III）で表される化合物）であり、前記一般式（II）で表されるジアミンが、2, 2-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル（下記式（IV）で表される化合物）であることが特に好ましい。このポリイミドは、前記ポリイミドの中でも光透過性および各種有機溶媒に対する溶解度が特に高い。

【化2】



【0016】

前記ポリイミドの製造方法は特に限定されないが、例えば、いわゆる熱イミド化や化学イミド化と呼ばれる方法を用いて製造することができる。

【0017】

前記熱イミド化は、例えば前記特許文献2の記載に従って行なうことができる。すなわち、まず、フラスコ中に前記カルボン酸二無水物と前記ジアミンとを等モル量投入し、さらに高沸点溶媒を添加して室温で攪拌し、混合溶液を調製する。このとき、ポリイミドの生成を促進させるための触媒を同時に混合することが好ましい。前記高沸点溶媒としては、例えば、ニトロベンゼン、ベンズニトリル、 α -クロロナフタレン等の芳香族系溶媒や、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール等のフェノール系溶媒や、*N*-メチルピロリドン等のアミド系溶媒を使用することができる。これら溶媒は単独で使用しても二種類以上混合して使用しても良い。前記触媒としては、例えば、安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族カルボン酸や、イソキノリン等の芳香族アミンを使用することができる。

【0018】

次に、前記溶液を加熱攪拌して反応を進行させると、前記カルボン酸二無水物と前記ジアミンとが縮合してポリアミック酸を生じ、さらにポリイミドを生じる。この時の反応温度は例えば150～250℃、反応時間は例えば2～8時間である。反応温度や反応時間が足りないと重合度やイミド化率が低くなるので、重合およびイミド化が十分に進行するまで加熱攪拌する。この方法により、98～100%という高いイミド化率を達成することが可能である。

【0019】

なお、前記触媒を添加する代わりに、前記高沸点溶媒として水と共沸する溶媒を使用し、反応の際に生成する水を共沸により反応系外に効率的に除去して反応を促進させても良い。前記水と共沸する高沸点溶媒としては、例えば、*o*-ジクロロベンゼン、*N*-シクロヘキシルピロリドン、キシレン等が使用可能である。

【0020】

反応が終了したらポリイミドを単離する。この方法は特に限定されないが、例えば、いわゆる再沈殿法が好ましい。すなわち、まず、前記混合溶液を室温に冷却する。このときポリイミドがゲル状となって析出することがあるので、必要に応じ適切な溶媒、例えばアセトン等で希釈するか、または適宜な温度、例えば40～50℃に加温する等の手段により、ポリイミドをいったん完全に溶解させる。逆に、前記混合溶液の濃度が薄すぎるようであれば、いったん濃縮した後室温に冷却しても良い。次に、大量のアルコールや低級炭化水素等を準備し、激しく攪拌しながら、室温に冷却した前記混合溶液を少しずつ添加してポリイミドを析出させる。これを濾取し、乾燥すると、目的物の粉末が得られる。以上のようにして前記熱イミド化によるポリイミド合成を行なうことができる。

【0021】

前記化学イミド化は、例えば特許文献4の記載に従って行なうことができる。すなわち、まず、フラスコ中に前記カルボン酸二無水物と前記ジアミンとを等モル量投入し、さらにDMAc（ジメチルアセトアミド）を添加しながら室温で攪拌して完全に溶解させる。次に、この溶液を必要に応じて加熱または冷却しながら攪拌し、ポリアミック酸を生成させる。このときの反応温度は例えば0～80℃、反応時間は例えば3～24時間である。

【0022】

そして、イミド化剤と脱水剤とを、それぞれ前記カルボン酸二無水物または前記ジアミンのモル量に対し二倍モル量以上添加し、さらに攪拌して、イミド化を進行させる。前記イミド化剤としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミン等の4級アミンを用いることができる。前記脱水剤としては、例えば、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、DCC（ジシクロヘキシルカルボジイミド）等を使用することができるが、コスト等の点から無水酢酸が好ましい。このときの反応温度は例えば0～100℃、反応時間は例えば3～24時間である。反応温度や反応時間が足りないとイミド化率が低くなるので、イミド化が十分に進行するまで反応させる。この方法によっても98～100%という高いイミド化率を達成することが可能である。

【0023】

反応が終了したら、前記熱イミド化と同様、再沈殿法等により目的のポリイミドを単離する。以上のようにして前記化学イミド化によるポリイミド合成を行なうことができる。

【0024】

上記のようにして合成したポリイミドは、イミド化率が高いことにより長期保存時の安定性に優れ、粉末状のままで長期間保存することが可能である。さらに、イミド化率が高いことにより、極性の高くない溶媒にも比較的溶けやすいという利点もある。ポリイミドは、一般に高極性溶媒（例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等）以外には溶けにくいため、その溶液をプラスチック基材等に塗布すると、前記高極性溶媒が基材を浸食してしまうおそれがある。しかし、極性の高くない溶媒を用いることができればそのおそれがないため加工しやすい。

【0025】

なお、本発明のポリイミドフィルムは、前記ポリイミドの重量平均分子量が50000～180000の範囲であることが好ましい。前記重量平均分子量が50000以上であれば破断強度に優れ、180000以下であれば溶液とした際に粘度が高くなり過ぎず、塗工が容易である。適正な重量平均分子量を有するポリイミドを得る方法は特に限定されず、例えば、前記熱イミド化および前記化学イミド化のどちらの方法を用いても良い。しかし、前記化学イミド化の方がより透明性の高いポリイミドが得やすいためより好ましい。なお、イミド化の際、前記ポリイミドの重量平均分子量が高くなり過ぎることを防止するために、モノカルボン酸やモノアミン等の末端封止剤を適宜使用しても良い。

【0026】

本発明のポリイミドフィルムにおける前記破断強度は、引張速度5m/min、試験片幅10mm、およびチャック間距離50mmの測定条件で100N/mm²以上であることが好ましく、より好ましくは105N/mm²以上、特に好ましくは110N/mm²以上である。前記破断強度の上限は特に限定されないが、例えば150N/mm²以下である。

【0027】

(ポリイミドフィルムの製造方法および使用形態)

次に、本発明のポリイミドフィルムの製造方法および使用形態について説明する。

【0028】

本発明のポリイミドフィルムの製造方法は特に限定されないが、例えば、下記工程 (A) および (B) を含む本発明の製造方法によって製造することができる。

(A) イミド化率 98～100% のポリイミドの溶液をプラスチック基材上に塗布し、さらに前記溶液を乾燥させてポリイミド被膜を形成する工程。

(B) 前記ポリイミド被膜を、前記式 (1) を満たすように前記プラスチック基材ごと延伸する工程。

【0029】

本発明の製造方法において、使用するポリイミドはイミド化率が 98～100% である以外は特に限定されないが、好ましいものは前記の通りである。延伸条件は特に限定されず、一軸延伸でも二軸延伸でも良い。前記式 (1) を満たすためには通常は一軸延伸で十分であるが、二軸延伸を用いても良い。また、具体的な延伸方法も特に限定されず、公知の方法を適宜使用することができるが、例えば、ロール法縦延伸、テンター横延伸等が使用可能である。

【0030】

本発明の製造方法において、前記ポリイミド溶液の溶媒は、単一でも二種類以上を混合したものでも良いが、大気圧 1 atm、大気温度 25℃ の測定条件における溶解度パラメータが 17～22 の範囲であることが好ましい。ただし、前記溶解度パラメータは、下記式 (2) で表される値 δ であり、式 (2) において、 ΔH および V は、それぞれ前記溶媒のモル蒸発熱およびモル体積である。

$$\delta = (\Delta H / V)^{1/2} \quad (2)$$

なお、「ポリマーハンドブック (Polymer Handbook)」第 4 版 (4th Edition)、ワイリー・インターサイエンス (WILEY-INTERSCIENCE) に、各種溶媒の溶解度パラメ

ータのデータが記載されている。

【0031】

前記溶解度パラメータが22以下であれば、プラスチック基材が溶媒で浸食されにくいため、ポリイミドフィルム表面の平滑性が優れ、さらに光学用途に適する。また、延伸時、プラスチック基材の断裂も起こりにくい。また、ポリイミドの溶解性はその化学構造により異なるが、前記溶解度パラメータが17以上であれば、有機溶媒に難溶性の構造を持つポリイミドであっても比較的溶解しやすい。前記溶解度パラメータは、より好ましくは17.1～21.5、特に好ましくは17.2～21.3である。

【0032】

前記工程(A)においてポリイミド溶液を乾燥させるときの温度は、200℃以下であることが、前記プラスチック基材が溶融等の変化を起こしにくいため好ましい。前記乾燥温度は、より好ましくは180℃以下、特に好ましくは160℃以下である。前記乾燥温度の下限は特に限定されないが、ポリイミドフィルムの生産効率等の観点から50℃以上が好ましい。

【0033】

前記ポリイミド溶液の溶媒は、例えば、エステル、ケトンおよびエーテルからなる群から選択される少なくとも一種類の溶媒を含むことが好ましい。また、前記エステルが、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチルおよびカプロラクトンからなる群から選択される少なくとも一種類を含み、前記ケトンが、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンからなる群から選択される少なくとも一種類を含み、前記エーテルが、メチルエーテル（ジメチルエーテル）、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジクロロエチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、およびトリプロピレングリコールからなる群から選択される少なくとも一種

類を含むことがより好ましい。

【0034】

前記プラスチック基材は特に限定されないが、延伸し易さの観点から熱可塑性樹脂が好ましい。また、単一のプラスチックからなるものでも二種類以上のプラスチックを併用しても良く、例えば、樹脂組成物の混合押出品等が使用できる。前記プラスチック基材は、例えば、ポリエステル、セルロースエステル、ポリオレフィン、置換ポリオレフィン、ポリカーボネートおよびポリスルホンからなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0035】

なお、本発明において「置換ポリオレフィン」とは、側鎖中にヘテロ元素（炭素および水素のどちらでもない元素）を含むポリオレフィンを言う。置換ポリオレフィンの具体例としては、置換または非置換のイミド結合を含むポリオレフィンや、置換または非置換フェニル基とシアノ基とを含むポリオレフィン等がある。前記置換または非置換のイミド結合を含むポリオレフィンとしては、例えばイソブテン・N-メチルマレイミド共重合体等があり、前記置換または非置換フェニル基とシアノ基とを含むポリオレフィンとしては、例えばアクリロニトリル・スチレン共重合体等がある。

【0036】

また、「ポリカーボネート」という語は、ビスフェノールAと炭酸誘導体とを共重合させて得られる構造のポリマー（すなわち、ビスフェノールAのポリ炭酸エステル）を意味する場合と、主鎖にカーボネート結合を含む重合体全般を総称する場合とがあるが、本発明では後者である。

【0037】

前記プラスチック基材において、前記ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、テレフタル酸1,4-シクロヘキサジメチレン、ポリブチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートからなる群から選択される少なくとも一つを含み、前記セルロースエステルが、トリアセチルセルロース、プロピオン酸セルロースおよび酪酸セルロースからなる群から選択される少なくとも一つを含み、前記ポリオレフィンが、ポリノルボルネン

、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリスチレンからなる群から選択される少なくとも一つを含み、前記置換ポリオレフィンが、イソブテン・N-メチルマレイミド共重合体およびアクリロニトリル・スチレン共重合体のうち少なくとも一方を含み、前記ポリカーボネートが、ビスフェノールAのポリ炭酸エステル、ビスフェノールC（2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1，1-ジクロロエチレン）のポリ炭酸エステル、アルキリデンビスフェノールのポリ炭酸エステル、およびシクロアルキリデンビスフェノールのポリ炭酸エステルからなる群から選択される少なくとも一つを含み、前記ポリスルホンが、ポリエーテルスルホン、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリフェニルスルホンおよびビスフェノールAポリスルホンからなる群から選択される少なくとも一つを含むことがより好ましい。

【0038】

前記プラスチック基材の好ましい具体例は多数あるが、例えば、イソブテン・N-メチルマレイミド共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体とを含む樹脂組成物からなるフィルムが好ましい。

【0039】

本発明の製造方法により製造したポリイミドフィルムは、前記プラスチック基材と一体となったまま光学フィルムに使用しても良いが、前記プラスチック基材と分離した後使用しても良い。前記プラスチック基材と前記ポリイミドフィルムを分離する方法は特に限定されないが、例えば、以下のようにすれば良い。すなわち、別途ガラス基板またはプラスチック基板等を準備し、その上に接着剤等を塗布し、その塗布面と前記ポリイミドフィルムとを密着させ、前記プラスチック基材を前記ポリイミドフィルムから剥離する（この操作を「転写」と呼ぶことがある）。なお、前記ポリイミドフィルムと前記プラスチック基材とを一体として光学フィルムに使用する場合は、前記プラスチック基材は光透過性に優れたものが好ましい。具体的には、波長400～700nmの光の透過率が90%以上であることが好ましく、波長300～800nmの光の透過率が90%以上であることがより好ましい。前記光透過率の上限は特に限定されないが、高い程光学フィルムの機能の観点から有利であり、理想的には100%である。

【0040】

本発明の光学フィルムは、本発明のポリイミドフィルムからなるポリイミド層を含むことにより、優れた光学特性を有する。また、本発明の光学素子は、その片面または両面に本発明のポリイミドフィルムまたは前記本発明の光学フィルムが積層されている光学素子であるが、それ以外の構成要素については特に限定されず、任意の構成要素を一つまたは複数含んでいて良い。以下、前記構成要素の具体例について説明する。

【0041】

本発明の光学素子における前記構成要素としては、例えば偏光子（偏光フィルム）がある。前記偏光子は特に限定されず、例えば、従来公知の方法により、各種フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて染色し、架橋、延伸、乾燥することによって調製したもの等が使用できる。この中でも、自然光を入射させると直線偏光を透過するフィルムが好ましく、光透過率や偏光度に優れるものが好ましい。前記二色性物質を吸着させる各種フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）系フィルム、部分ホルマール化PVA系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム、セルロース系フィルム等の親水性高分子フィルム等があげられ、これらの他にも、例えば、PVAの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等のポリエーテル系フィルム等も使用できる。これらの中でも、好ましくはPVA系フィルムである。また、前記偏光子の厚みは、例えば1～80 μm の範囲であるが、これには限定されない。

【0042】

また、前記偏光子は、その片面または両面に保護層が設けられ、偏光板として用いられることが好ましい。前記保護層は特に限定されず、従来公知の透明フィルムを使用できるが、例えば、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れるものが好ましい。このような保護層の材質の具体例としては、トリアセチルセルロース（TAC）等のセルロース系樹脂や、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエーテルスルホン系、ポリスルホン系、ポリスチレン系、ポリノルボルネン系、ポリオレフィン系、アクリル系、アセテート系等の透明樹脂等があげられる。また、前記アクリル系、

ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコン系等の熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂等もあげられる。この中でも、偏光特性や耐久性の点から、表面をアルカリ等でケン化処理したTACフィルムが好ましい。

【0043】

その他、前記保護層の材質として、特開2001-343529号公報(WO 01/37007)に記載のポリマーフィルムがあげられる。このポリマー材料としては、例えば、側鎖に置換または非置換のイミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換または非置換のフェニル基とシアノ基とを有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が使用でき、例えば、イソブテンとN-メチレンマレイミドからなる交互共重合体と、アクリロニトリル・スチレン共重合体とを有する樹脂組成物があげられる。なお、前記ポリマーフィルムは、例えば、前記樹脂組成物の押出成形物であってもよい。

【0044】

また、前記保護層は、例えば、色付きが無いことが好ましい。具体的には、厚み方向の位相差値(Rth)が、-90nm~+75nmの範囲であることが好ましく、より好ましくは-80nm~+60nmであり、特に好ましくは-70nm~+45nmの範囲である。前記位相差値が-90nm~+75nmの範囲であれば、十分に保護フィルムに起因する偏光板の着色(光学的な着色)を解消できる。ただし、この場合、前記位相差値(Rth)は下記式(3)で表されるものとする。

$$Rth = [(nx' + ny') / 2 - nz'] \times d \quad (3)$$

式中、nx'、ny' およびnz' は、それぞれ前記保護層におけるX軸、Y軸およびZ軸方向の屈折率を示し、前記X軸とは、前記保護層の面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Y軸は、前記面内において前記X軸に対して垂直な軸方向であり、Z軸は、前記X軸およびY軸に垂直な厚み方向を示す。dは、前記保護層の厚みを示す。

【0045】

また、前記保護層は、さらに光学補償機能を有するものでもよい。このように光学補償機能を有する保護層としては、例えば、液晶セルにおける位相差に基づく視認角の変化が原因である、着色等の防止や、良視認の視野角の拡大等を目的とした公知のものが使用できる。具体的には、例えば、前述した透明樹脂を一軸延伸または二軸延伸した各種延伸フィルムや、液晶ポリマー等の配向フィルム、透明基材上に液晶ポリマー等の配向層を配置した積層体等があげられる。これらの中でも、良視認の広い視野角を達成できることから、前記液晶ポリマーの配向フィルムが好ましく、特に、ディスコティック系やネマチック系の液晶ポリマーの傾斜配向層から構成される光学補償層を、前述のトリアセチルセルロースフィルム等で支持した光学補償位相差板が好ましい。このような光学補償位相差板としては、例えば、富士写真フィルム株式会社製「WVフィルム（商品名）」等の市販品があげられる。なお、前記光学補償位相差板は、前記位相差フィルムやトリアセチルセルロースフィルム等のフィルム支持体を2層以上積層させることによって、位相差等の光学特性を制御したもの等でもよい。

【0046】

なお、前記本発明の製造方法により製造したポリイミドフィルムを前記プラスチック基材と一体で使用する場合、前記プラスチック基材を偏光子の保護層とすることもできる。

【0047】

前記保護層の厚みは、特に限定されず、例えば、位相差や保護強度等に応じて適宜決定できるが、例えば $500\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5\sim300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\sim150\mu\text{m}$ の範囲である

【0048】

前記保護層は、例えば、偏光子に前記各種透明樹脂を塗布する方法、前記偏光子に前記透明樹脂製フィルムや前記光学補償位相差板等を積層する方法等の従来公知の方法によって適宜形成でき、また市販品を使用することもできる。

【0049】

また、前記保護層は、さらに、例えば、ハードコート処理、反射防止処理、ステッキングの防止や拡散、アンチグレア等を目的とした処理等が施されたもの

でもよい。前記ハードコート処理とは、偏光板表面の傷付き防止等を目的とし、例えば、前記保護層の表面に、硬化型樹脂から構成される、硬度や滑り性に優れた硬化被膜を形成する処理である。前記硬化型樹脂としては、例えば、シリコーン系、ウレタン系、アクリル系、エポキシ系等の紫外線硬化型樹脂等が使用でき、前記処理は、従来公知の方法によって行うことができる。スティッキングの防止は、隣接する層との密着防止を目的とする。前記反射防止処理とは、偏光板表面での外光の反射防止を目的とし、従来公知の反射防止層等の形成により行うことができる。

【0050】

前記アンチグレア処理とは、偏光板表面において外光が反射することによる、偏光板透過光の視認妨害を防止すること等を目的とし、例えば、従来公知の方法によって、前記保護層の表面に、微細な凹凸構造を形成することによって行うことができる。このような凹凸構造の形成方法としては、例えば、サンドブラスト法やエンボス加工等による粗面化方式や、前述のような透明樹脂に透明微粒子を配合して前記保護層を形成する方式等があげられる。

【0051】

前記透明微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン等があげられ、この他にも導電性を有する無機系微粒子や、架橋または未架橋のポリマー粒状物等から構成される有機系微粒子等を使用することもできる。前記透明微粒子の平均粒径は、特に限定されないが、例えば、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。また、前記透明微粒子の配合割合は、特に限定されないが、一般に、前述のような透明樹脂100質量部あたり2～70質量部の範囲が好ましく、より好ましくは5～50質量部の範囲である。

【0052】

前記透明微粒子を配合したアンチグレア層は、例えば、前記保護層そのものとして使用することもでき、また、前記保護層表面に塗工層等として形成されてもよい。さらに、前記アンチグレア層は、偏光板透過光を拡散して視角を拡大するための拡散層（視覚補償機能等）を兼ねるものであってもよい。

【0053】

なお、前記反射防止層、スティッキング防止層、拡散層、アンチグレア層等は、前記保護層とは別個に、例えば、これらの層を設けたシート等から構成される光学層として、偏光板に積層してもよい。

【0054】

また、前記偏光板は、さらにその他の光学層、例えば反射板、半透過反射板、輝度向上フィルム等を含んでも良い。

【0055】

前記ポリイミドフィルム、偏光子、保護層等の各構成要素の積層方法は、特に限定されず、従来公知の方法によって行うことができる。一般には、粘着剤や接着剤等が使用でき、その種類は、前記各構成要素の材質等によって適宜決定できる。前記接着剤としては、例えば、アクリル系、ビニルアルコール系、シリコーン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系等のポリマー製接着剤や、ゴム系接着剤等があげられる。また、ホウ酸、ホウ砂、グルタルアルデヒド、メラミン、シュウ酸等のビニルアルコール系ポリマーの水溶性架橋剤等から構成される接着剤等も使用できる。前述のような粘着剤、接着剤は、例えば、湿度や熱の影響によっても剥がれ難く、光透過率や偏光度にも優れる。具体的には、前記偏光子がPVA系フィルムの場合、例えば、接着処理の安定性等の点から、PVA系接着剤が好ましい。これらの接着剤や粘着剤は、例えば、そのまま偏光子や保護層の表面に塗布してもよいし、前記接着剤や粘着剤から構成されたテープやシートのような層を前記表面に配置してもよい。また、例えば、水溶液として調製した場合、必要に応じて、他の添加剤や、酸等の触媒を配合してもよい。なお、前記接着剤を塗布する場合は、例えば、前記接着剤水溶液に、さらに、他の添加剤や、酸等の触媒を配合してもよい。このような接着層の厚みは、特に限定されないが、例えば、1nm～500nmであり、好ましくは10nm～300nmであり、より好ましくは20nm～100nmである。

【0056】

また、本発明の光学素子の外側の片面または両面に前記のような粘着剤層や接着剤層をさらに設けると、液晶セル等の他の部材への積層が容易になり好ましい

。このように前記粘着剤層等の表面が露出する場合は、前記粘着剤層等を実用
供するまでの間、汚染防止等を目的として、セパレータによって前記表面をカバ
ーすることがより好ましい。このセパレータは、適切なフィルムに、必要に応じ
て、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の剥離剤によ
る剥離コート进行ける方法等によって形成できる。

【0057】

以上のような本発明の光学素子を形成する偏光子、保護層、光学層、粘着剤層
等の各層は、例えば、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、
ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化
合物等の紫外線吸収剤で適宜処理することによって、紫外線吸収能を持たせたも
のでもよい。

【0058】

さらに、本発明の画像表示装置は、前記本発明のポリイミドフィルム、前記本
発明の光学フィルム、および前記本発明の光学素子のうち少なくとも一つを含む
ことにより、画像表示性能に優れる。これ以外には、本発明の画像表示装置は特
に限定されず、その製造方法、構造、使用方法等は任意であり、従来公知の形態
を適宜適用することができる。

【0059】

本発明の画像表示装置の種類は特に限定されないが、例えば液晶表示装置が好
ましい。例えば、本発明の光学フィルムや光学素子を液晶セルの片側または両側
に配置して液晶パネルとし、反射型や半透過型、あるいは透過・反射両用型等の
液晶表示装置に用いることができる。液晶表示装置を形成する前記液晶セルの種
類は、任意で選択でき、例えば、薄膜トランジスタ型に代表されるアクティブマ
トリクス駆動型のもの、ツイストネマチック型やスーパーツイストネマチック型
に代表される単純マトリクス駆動型のもの等、種々のタイプの液晶セルが使用で
きる。

【0060】

さらに、本発明のポリイミドフィルム、光学フィルムおよび光学素子は、前述
のような液晶表示装置には限定されず、例えば、有機エレクトロルミネッセンス

(EL) ディスプレイ、プラズマディスプレイ (PD)、FED (電界放出ディスプレイ: Field Emission Display) 等の自発光型表示装置にも使用できる。

【0061】

【実施例】

次に、本発明の実施例について説明する。しかし、本発明はこれに限定されない。

【0062】

(測定条件等)

2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物はクラリアントジャパン株式会社製のものを、2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニルは和歌山精化工業株式会社製のものを、それ以外の化学薬品はすべて和光純薬工業株式会社から購入した。1HNMR測定には日本電子株式会社製LA400 (商品名) を用い、IR測定にはJASCO株式会社製FT/IR-230 (商品名) を用いた。1HNMRでは、11 ppm付近のピークをポリアミック酸のNH由来、7.0~8.5 ppmのピークをポリアミック酸およびポリイミドの芳香環由来とみなして解析した。IRでは、1730 cm⁻¹付近のピークをイミド結合中のC=O二重結合由来、1687 cm⁻¹付近のピークをアミド結合中のC=O二重結合由来、1537 cm⁻¹付近のピークをアミド結合中のN-H単結合由来とみなして解析した。重量平均分子量Mwは、東ソー株式会社製HLC-8120GPC (商品名) を用いて測定した。測定対象ポリマーはTHF (テトラヒドロフラン) に溶かして0.1重量%溶液に調製した後測定し、溶離液はTHFを用いた。測定後、ポリスチレン標準換算により、Mwおよび数平均分子量Mnを算出した。屈折率n_x、n_yおよびn_zは、王子精機社製KOBRA21ADH (商品名) を用いて波長590 nmにおける複屈折率Δnを測定し、その測定値から定法により計算した。破断強度は、島津製作所株式会社製オートグラフAG-10KNI (商品名) を用いて測定した。イミド化率は、1HNMR測定における11 ppm付近のピークの積分値をX、7.0~8.5 ppmのピークの積分値をYとし、下記式 (4) により算出した。ただし、式 (4) においてAはイミド化率である。

$$A(\%) = ((Y - 6X) / Y) \times 100 \quad (4)$$

【0063】

(実施例1)

まず、ポリイミドを合成した。すなわち、まず、500 mL セパラブルフラスコに攪拌装置、デーンスターク、窒素導入管、温度計および冷却管を取り付けた反応器と、オイルバスとを準備した。次に、前記フラスコ内に2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物17.77 g (40 mmol) および2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル12.81 g (40 mmol) を投入し、さらに、600 rpm の速度で攪拌しながら、イソキノリン2.58 g (20 mmol) をm-クレゾール275.21 g に溶解させた溶液を加えた。そのまま室温で1時間攪拌すると、前記フラスコの内容物は均一な溶液になった。次に、攪拌速度を300 rpm に変え、オイルバスの油温を180℃に設定して前記フラスコを浸し、フラスコ内温度を175～180℃の範囲に保った。そのまま加熱攪拌を続けると、前記内容物は次第に黄色溶液となった。3時間後、加熱および攪拌を停止し、放冷して室温に戻すと、ポリマーがゲル状となって析出した。

【0064】

次に、イソプロピルアルコール2 Lを準備し、5000 rpmで攪拌した。一方、前記フラスコの内容物を別の容器にあけ、アセトンを加えてポリイミドの濃度が7重量%となるように調整し、攪拌して前記ゲルを完全に溶解させた。これを、前記イソプロピルアルコール中に攪拌を続けながら少しずつ加えると、粉末が析出した。この粉末を濾取し、1.5 Lのイソプロピルアルコール中に投入して再び5000 rpmで5分間攪拌することにより洗浄した。さらにもう一度同様の操作を繰り返して洗浄した後、前記粉末を再び濾取した。これを60℃の熱風循環乾燥機で48時間予備乾燥した後、150℃で7時間乾燥すると、目的のポリイミドが白色粉末として得られた(収率85%)。

【0065】

次に、このポリイミドを用いてポリイミドフィルムを製造した。すなわち、まず、前記ポリイミドをシクロペンタノン（溶解度パラメータ 21.3）に溶解させ、20重量%溶液を調製した。一方、厚さ70 μm のTAC（トリアセチルセルロース）フィルムを準備し、これを基材とした。この基材上に前記ポリイミド溶液を塗布して130℃で5分間乾燥し、厚さ6 μm のポリイミド被膜を形成した。そして、この被膜を、基材ごと150℃で10%一軸延伸し、前記基材上に積層された目的のポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムは透明で平滑であり、また、厚さは5 μm であった。なお、「10%一軸延伸した」とは、延伸方向のフィルム長さが、延伸後において延伸前の110%となったことを意味する。

【0066】

（実施例2）

まず、ポリイミドを合成した。すなわち、まず、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物を160℃で6時間乾燥した後乾燥機内で80℃まで徐冷し、その後デシケーターボックス内で保存することにより予備乾燥した。次に、よく乾燥させた3Lセパラブルフラスコにシリカゲル管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応器と、オイルバスとを準備した。このフラスコ内に、前記2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物75.52g(170mmol)と、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル54.44g(170mmol)とを投入した。これを400rpmで攪拌しながらDMAc（脱水グレード）519.84gを加え、フラスコの内容物が均一な溶液になるまで攪拌を続けた。続いて、オイルバスを用いて容器内温度が20~60℃の範囲になるように調整しながらさらに20時間攪拌を続け、反応させてポリアミック酸を生成させた。このとき、反応の進行に伴い粘度が増加し、高速での攪拌は困難になるので、それに応じ攪拌速度を徐々に低下させた。20時間攪拌後、反応系温度を室温に戻し、DMAc 649.8gを加えてポリマー濃度が10重量%となるように調整した。さらに、ピリジン32.27g(408mmol)、続いて無水酢酸41.65g(408mmol)を、それぞれ約10分間かけて滴

下し、そのまま室温で攪拌して反応させ、イミド化を行なった。反応の進行状況はIRで追跡し、 1537 cm^{-1} 付近のピークが消失するまで攪拌を続けた。10時間後、前記ピークの消失が確認されたので攪拌を止め、反応終了とした。

【0067】

次に、イソプロピルアルコール20Lを準備し、5000rpmで攪拌した。一方、前記フラスコの内容物を別の容器にあげ、アセトン700gを加えてポリイミドの濃度が6.5重量%となるように調整した。これを、前記イソプロピルアルコール中に攪拌を続けながら少しずつ加えると、粉末が析出した。この粉末を濾取し、15Lのイソプロピルアルコール中に投入して再び5000rpmで5分間攪拌することにより洗浄した。これを再び濾取し、60℃の熱風循環乾燥機で48時間予備乾燥した後、150℃で7時間乾燥すると、目的のポリイミドが白色粉末として得られた（収率93%）。

【0068】

さらに、このポリイミド粉末を用い、実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィルムは透明で平滑であり、また、厚さは5 μm であった。

【0069】

（実施例3）

まず、実施例1と同様にしてポリイミド粉末を合成した。次に、シクロペンタノンに代えてメチルイソブチルケトン（溶解度パラメータ17.2）を用いる以外は実施例1と同様にして20重量%ポリイミド溶液を調製し、以下実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィルムは透明で平滑であり、また、厚さは5 μm であった。

【0070】

（実施例4）

まず、実施例1と同様にしてポリイミド粉末を合成した。次に、シクロペンタノンに代えて酢酸エチル（溶解度パラメータ18.6）を用いる以外は実施例1と同様にして20重量%ポリイミド溶液を調製し、以下実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィルムは透明で平滑であり

、厚さは $5\ \mu\text{m}$ であった。

【0071】

(実施例 5)

まず、実施例 1 と同様にしてポリイミド粉末を合成した。次に、シクロペンタノンに代えて N-メチルピロリドン (溶解度パラメータ 23.1) を用いる以外は実施例 1 と同様にして 20 重量% ポリイミド溶液を調製し、以下実施例 1 と同様にしてポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの厚さは $5\ \mu\text{m}$ であった。

【0072】

(比較例)

イソキノリンを加えないことと、加熱後の攪拌時間が 2 時間であること以外は実施例 1 と同様にしてポリイミド粉末を合成した (収率 88%)。さらに、得られたポリイミド粉末を用い、実施例 1 および 2 と同様にしてポリイミドフィルムを製造した。このポリイミドフィルムの厚さは $5\ \mu\text{m}$ であった。

【0073】

(参考例)

ピリジンと無水酢酸を加えた後、2 時間で反応を終了させる以外は実施例 2 と同様にしてポリイミド粉末を合成した (収率 90%)。

【0074】

(ポリイミドの物性)

実施例 1～5、比較例および参考例で合成したポリイミド粉末の重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n およびイミド化率を測定した。結果を下記表 1 にまとめて示す。

【0075】

[表 1]

	M _w	M _n	M _w /M _n	イミド化率
実施例 1	6 2 5 0 0	2 0 0 0 0	3. 1	1 0 0 %
実施例 2	1 3 6 0 0 0	4 1 0 0 0	3. 3	1 0 0 %
比較例	3 5 0 0 0	1 2 0 0 0	2. 9	7 2. 6 %
参考例	6 8 7 0 0	1 8 6 0 0	3. 7	7 9. 5 %

(※実施例 3～5 のポリイミド粉末については実施例 1 と同様である。)

【0076】

なお、これらポリイミド粉末を常温、常圧で 1 年間保存後に分子量を再測定したところ、分子量の変化率は、実施例 1～5 のポリイミドにおいては 10 % 未満であり、比較例のポリイミドは -45 %、参考例のポリイミドは -40 % であった。これらの結果から、イミド化率が低いと長期保存安定性が低くなることが分かる。

【0077】

(ポリイミドフィルムの屈折率異方性)

実施例 1～5 および比較例のポリイミドフィルムについて、それぞれ複屈折率を測定した。

【0078】

測定に先立ち、まず、各ポリイミドフィルムをガラス基板上に転写し、ガラス基板とポリイミドフィルムとを含む積層体（以下「ガラス・ポリイミド積層体」と呼ぶ）を得た。すなわち、まず、ガラス基板を準備し、その上に接着剤（日東電工株式会社製アクリル粘着剤）を塗布した。さらに、その塗布面とポリイミドフィルムとを密着させ、前記 TAC フィルム製基材を前記ポリイミドフィルムから剥離して目的のガラス・ポリイミド積層体を得た。

【0079】

前記ガラス・ポリイミド積層体を用いて各ポリイミドフィルムの複屈折率を測定し、測定結果から、面方向の主屈折率 n_x および n_y と、厚さ方向の屈折率 n_z とを算出した。結果を下記表 2 にまとめて示す。なお、 n_x 、 n_y および n_z の定義については前記式 (1) の通りである。

【0080】

[表2]

	n_x	n_y	n_z
実施例1	1. 56078	1. 54778	1. 51649
実施例2	1. 56507	1. 55757	1. 50796
実施例3	1. 56078	1. 54778	1. 51649
実施例4	1. 56078	1. 54778	1. 51649
実施例5	1. 56078	1. 54778	1. 51649
比較例	1. 56103	1. 55777	1. 51332

【0081】

表2から分かる通り、実施例1～5および比較例のポリイミドフィルムはいずれも $n_x > n_y > n_z$ の関係を満たし、二軸性の光学的異方性を有していた。なお、これらの外観を観察したところ、実施例1～4のものは透明性および平滑性が特に優れていることが分かった。

【0082】

(長期保存安定性)

実施例1～5および比較例のポリイミドフィルムをそれぞれ含むガラス・ポリイミド積層体を前記と同様にして製造した。これを100℃の乾燥機中で1000時間保存し、ポリイミドフィルムの長期保存安定性を評価したところ、比較例のポリイミドフィルムにクラックが発生し、もはや実用に耐えなくなった。

【0083】

(破断強度)

実施例1～5および比較例のポリイミドフィルムについて、引張速度5m/min、試験片幅10mm、およびチャック間距離50mmの測定条件における破断強度をそれぞれ測定した。

【0084】

測定に先立ち、各ポリイミドフィルムを前記TAC基材から分離した。すなわち、ガラス基板の代わりにPET基板を用いる以外は前記ガラス・ポリイミド積層体と同様にして各ポリイミドフィルムをPET基板上に転写し、その後、前記

PET基板上からポリイミドフィルムのみを剥離した。そして、剥離したポリイミドフィルムを用いて前記測定条件による破断強度を測定した。結果を下記表3にまとめて示す。

【0085】

[表3]

	破断強度 (N/mm ²)
実施例 1	110
実施例 2	130
実施例 3	110
実施例 4	110
実施例 5	110
比較例	80

【0086】

表3から分かる通り、実施例1～5のポリイミドフィルムは破断強度が特に高く、いずれも100N/mm²を超えていた。

【0087】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明によれば、二軸性の光学的異方性を有し、かつ、耐久性に優れるポリイミドフィルムを提供することができる。本発明の光学フィルムおよび光学素子は、本発明のポリイミドフィルムからなるポリイミド層を含むことにより、優れた光学特性を有する。さらに、本発明の画像表示素子は、本発明のポリイミドフィルムを含むことにより、画像表示性能に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 二軸性の光学的異方性を有し、かつ、耐久性に優れるポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】 イミド化率 98～100%のポリイミドの溶液をプラスチック基材上に塗布し、さらに前記溶液を乾燥させてポリイミド被膜を形成する。そして、前記ポリイミド被膜が $n_x > n_y > n_z$ となるように前記プラスチック基材ごと延伸する。ただし、 n_x および n_y は、平面内において屈折率が最大となる方向およびそれに垂直な方向の屈折率であり、 n_z は厚み方向の屈折率である。ポリイミドはフッ素系ポリイミドが光透過性および溶解度に優れ好ましく、重量平均分子量 50000～180000 であることが好ましい。また、大気圧 1 atm、大気温度 25℃の測定条件における前記ポリイミド溶液の溶媒の溶解度パラメータが 17～22 の範囲であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 4 8 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

氏 名

日東電工株式会社